МАШИНОСТРОЕНИЕ И МАШИНОВЕДЕНИЕ
MACHINE BUILDING AND MACHINE SCIENCE

УДК 621.182.12 DOI 10.12737/16069

Электролитические свойства растворов угольной кислоты и инновационные методы оперативного контроля качества вод типа конденсата на ТЭС*

В. Н. Щербаков[1**]
[1]Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация

Electrolytic properties of carbonic acid solutions and innovative methods of operational control of water quality such as condensation at TPP***

V. N. Shcherbakov[1**]
[1] Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russian Federation

Целью работы является совершенствование оперативного кондуктометрического контроля качества пара на ТЭС. Для этого разработана методика определения концентраций CO_2 в паре при нейтральном водно-химическом режиме без дозирования аммиака. Использован метод измерений электропроводности конденсата пара при рабочих давлениях парогенераторов и различных температурах. Реализация данного метода с помощью специального устройства обеспечила значительное снижение инерционности контроля и дифференцирование примесей. Проанализированы экспериментальные данные о первых кажущихся константах диссоциации и предельной эквивалентной электропроводности угольной кислоты, константах диссоциации и предельной эквивалентной электропроводности NaCl в жидкой фазе на линии насыщения. На основании данного анализа оценена погрешность определения предложенным методом концентраций CO_2 и примесей в паре в виде NaCl. Рассчитана погрешность аппроксимации для зависимостей, описывающих поведение констант диссоциации и предельной эквивалентной электропроводности угольной кислоты, которые могут быть использованы при расчете концентраций по предложенной методике, а также при организации и ведении водно-химических режимов.

Ключевые слова: оперативный контроль, качество пара, кондуктометрические методы, угольная кислота, электролитические свойства.

The work objective is to improve the operational conductometric vapor quality control at the thermal power plants. To this end, methods identifying CO_2 concentrations in the vapor under the neutral aqueous-chemical mode without ammonia addition are developed. The technique of measuring the steam condensate conductivity at the operating pressures of steam generators and at different temperatures is used. The implementation of this method with the use of a special device significantly reduces the control response rate and differentiation of impurities. The experimental data on the first apparent dissociation constants and the limiting equivalent conductance of the carbonic acid, dissociation constants, and the limiting equivalent conductance of NaCl in the liquid phase on the saturation line are analyzed. On the basis of this analysis, an error in determining CO_2 concentration and the impurities in vapor in the form of NaCl by the proposed method is estimated. The approximation error for the dependencies describing the dissociation constants behavior, and the limiting equivalent conductance of the carbonic acid, which can be used in the calculation of the concentrations by the proposed methodology, as well as during the organization and management of water chemistry, is estimated.

Keywords: operational control, steam quality, conductometric methods, carbonic acid, electrolytic properties.

Введение. При организации и ведении водно-химического режима (ВХР) на ТЭС основными задачами являются замедление процессов коррозии конструкционных материалов и образования отложений в пароводяном тракте энергетических установок [1]. Снижение pH растворов и усиление коррозионных процессов определяются наличием в питательной воде и паре котельных установок угольной кислоты, следовательно, ее содержание необходимо свести к минимуму [1, 2].

http://vestnik.donstu.ru

*Работа выполнена в рамках инициативной НИР.
**E-mail: vladnik48@aaanet.ru
***The research is done within the frame independent R&D.

Причинами нарушения норм ВХР могут быть:

— присосы охлаждающей воды в конденсаторах турбин;

— растворение в конденсате CO_2, содержащегося в воздухе;

— попадание в конденсатно-питательный тракт потенциально кислых веществ, разлагающихся при высоких температурах *T* с образованием CO_2 [3 ,4].

В настоящее время на станциях оперативный контроль качества вод типа конденсата осуществляется путем анализа охлажденных до $T = 298,15$К проб, отобранных из контрольных точек.

Авторы [3, 5] предложили новый метод оперативного контроля примесей в конденсатах, позволяющий упростить существующую методику контроля. Суть метода заключается в следующем. Определяется концентрация примесей *C* путем измерения pH, *T* и удельной электропроводности χ охлажденных проб до и после катионообменного фильтра и решаются уравнения, соответствующие математическим моделям ионных равновесий в водных растворах. Значения концентраций примесей в виде ионов Cl^-, Na^+, HCO_3^- и свободной углекислоты получаются на основании анализа уравнений электронейтральности, электрической проводимости, баланса углекислоты до и после Н-фильтра, диссоциации углекислоты по первой ступени.

Но анализ охлажденных проб предполагает наличие устройств отбора, транспортирования, снижения давления и охлаждения пробы. Такая методика связана со значительным транспортным запаздыванием пробы. Это негативно влияет на достоверность полученных результатов и возможность быстрого реагирования в случае внезапного резкого изменения контролируемых параметров в потоке пара.

Значительно уменьшить инерционность процесса измерения и исключить необходимость в пробоотборных линиях и устройствах подготовки пробы позволяет метод контроля, заключающийся в измерении χ конденсата контролируемого пара в кондуктометрической ячейке охлаждаемого датчика, размещенного в потоке пара [6–9]. При этом С примесей в паре определяют из зависимости $C = f(\chi)$ [6, 10]. Однако в работах [6, 10] отсутствует подробный анализ возможностей метода для условий, когда в паре энергоблоков с нейтральным ВХР без дозирования аммиака присутствуют примеси в виде диоксида углерода и NaCl. Не была детально разработана и методика определения *C* на основании данных о χ водных растворов CO_2 с учетом наблюдаемых на станциях реальных значений *C* и особенностей изменения χ с температурой.

Целью настоящей работы является совершенствование метода определения концентрации примесей в паре, основанного на измерении χ конденсата пара охлаждаемым датчиком [8], и оценка погрешности определения *C* примесей в конденсате пара, содержащем только CO_2 и NaCl в количестве, характерном для ТЭС при нейтральном ВХР без дозирования аммиака.

Для достижения поставленной цели:

— решены задачи, связанные с анализом изменения первых кажущихся констант диссоциации K_{d1} и предельной эквивалентной электропроводности Λ_o угольной кислоты и Λ_o NaCl в жидкой фазе на линии насыщения;

— разработаны методики определения χ на основании данных о K_{d1} и Λ_o для угольной кислоты и определения *C* на основании данных о χ;

— выполнена оценка погрешности аппроксимации для данных о K_{d1} и Λ_o угольной кислоты.

Анализ экспериментальных данных. Для решения поставленных задач были использованы экспериментальные данные авторов [6, 11–16] о K_{d1} и Λ_o для угольной кислоты и данные о Λ_o для NaCl [11]. Анализ зависимости K_{d1} от *T* на линии насыщения в жидкой фазе, представленной на рис. 1, показывает, что в диапазоне изменения Т от 298 до 323К K_{d1} возрастает от $4,45 \cdot 10^{-7}$ до $5,19 \cdot 10^{-7}$ [11], а затем уменьшается до $3,6 \cdot 10^{-7}$ при 373К и до $1,81 \cdot 10^{-9}$ при 593К [6]. Причем с увеличением *T* K_{d1} уменьшается все сильнее. Если при увеличении *T* от 373 до 473К K_{d1} уменьшается в 2,46 раза [6], то при увеличении *T* от 473 до 573 и до 593К — уже в 14,4 и в 36 раз соответственно. Следует отметить, что на рис. 1 представлены далеко не все экспериментальные данные о K_{d1}, известные из литературных источников. Это объясняется тем, что разные авторы рассматривают близко расположенные показатели, и графически изобразить такие данные сложно.

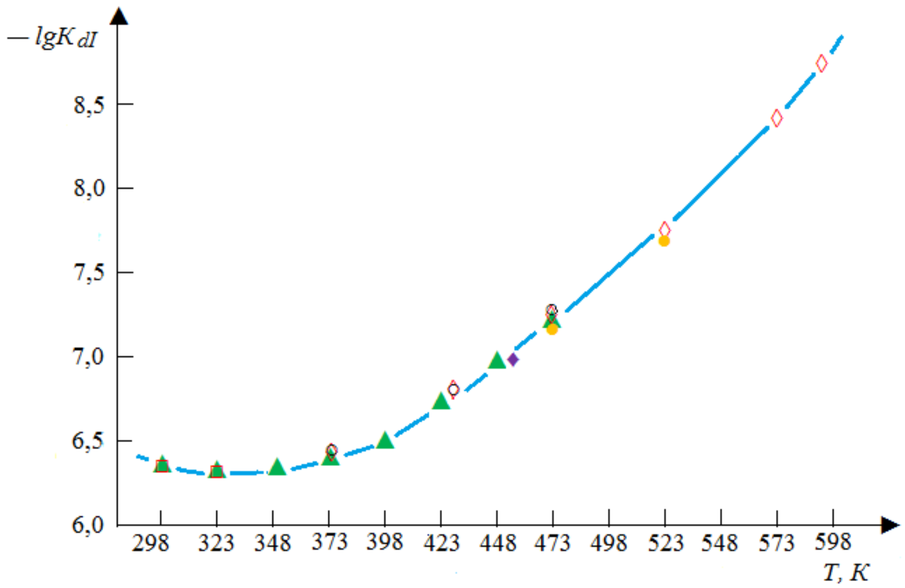

Рис. 1. Зависимость первых констант диссоциации угольной кислоты от температуры:
◊ — [6]; □ — [11]; ▲ — [14]; ○ — [15]; ● — [16]; ♦ — [21]

В качестве примеров могут быть приведены работы Диксона и Миллеро [17] (T = 273–308К), Шедловского и Маккейна [18] (273–311К), Харнеда и Боннера [19] (273–323К), Накаямы [20] (273–323К), Пака, Кима и Ли [21] (298–448К), Миллеро, Хуанга, Грэхэма и Пиеррота [22] (273–323К), Петтерсона, Слокума, Бассэя и Месмера [23], Ли и Дуана [24]. Данные авторов [23, 24] представлены в виде математической модели для зависимости K_{dI} от T.

Методика определения χ и С. Значения χ высокоразбавленных растворов NaCl и CO_2 определялись путем расчета с использованием данных о K_{dI} и Λ_o [6, 11–13]. На основании анализа данных о K_d, Λ_o и степеней диссоциации α для NaCl в рассматриваемой области изменения P, T, C при выполнении оценочных расчетов полагали, что

$$\Lambda \text{ NaCl} = \Lambda_o \text{ NaCl и } \chi \text{ NaCl} = \Lambda_o \text{ NaCl} \cdot C \cdot \rho/\rho_{ну} \cdot 10^{-3},$$

где C — концентрация раствора в кг-экв/м^3; ρ — плотность раствора при T опыта; $\rho_{ну}$ — плотность раствора при нормальных условиях.

Для нахождения χ растворов H_2CO_3 значения α определяли из уравнения

$$K_{dI} = \alpha^2 \cdot C \cdot f^2/(1 - \alpha),$$

где f — средний коэффициент активности.

Величину f рассчитывали по уравнению Дебая [12]. Значения эквивалентной электропроводности Λ находили из соотношения

$$\alpha = \Lambda / \Lambda_i .$$

Здесь Λ_i — эквивалентная электропроводность гипотетически полностью диссоциированного раствора при концентрации $\alpha^1 \cdot C$, где $\alpha^1 = \Lambda/\Lambda_o$. Величину Λ_i определяли по уравнению Робинсона — Стокса [25], а χ для растворов H_2CO_3 — из соотношения между χ и Λ: $\chi = \Lambda \cdot C \cdot \rho/\rho_{ну} \cdot 10^{-3}$.

При оценке вклада χ NaCl и вклада χ H_2CO_3 в суммарную удельную электропроводность раствора $\chi_{сум.}$ учитывался характер изменения χ NaCl и χ H_2CO_3 при изменении температуры. Результаты расчетов для температур 323,15 и 373,15К и C CO_2, равных 50, 500 и 5000 мкг/кг при C Na = 5 мкг/кг, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Вклад NaCl в суммарную удельную электропроводность конденсата пара, содержащего NaCl и CO_2, и отношение χ NaCl / χ CO_2

T, К	C Na = 5 мкг/кг					
	C CO_2 = 50 мкг/кг		C CO_2 = 500 мкг/кг		C CO_2 = 5000 мкг/кг	
323,15	0,120*	0,138**	0,0336*	0,0347**	0,0101*	0,0102**
373,15	0,166*	0,199**	0,0495*	0,0520**	0,0152*	0,0154**
*δ_1 = χ NaCl / $\chi_{сум}$; **δ_2 = χ NaCl / χ CO_2						

Значение C Na = 5 мкг/кг выбрано исходя из допустимых максимальных предельных величин, соответствующих правилам технической эксплуатации котельных агрегатов [2]. Как видно из табл. 1, δ_2 = χ NaCl / χ CO_2 намного меньше единицы. Основной вклад в $\chi_{сум.}$ с учетом поправки на χ растворителя вносит растворенная CO_2. С увеличени-

ем *C* CO_2 от 50 до 5000 мкг/кг δ_2 уменьшается от 0,138 до 0,0102 при *T* = 323,15К и от 0,199 до 0,0154 при *T* = 373,15К. С увеличением *T* от 323,15 до 373,15К δ_2 возрастает в 1,44; 1,50 и 1,51раза при *C* CO_2, равной 50, 500 и 5000 мкг/кг. Величина δ_1 с ростом *C* CO_2 от 50 до 500 и 5000 мкг/кг уменьшается в 3,57 и в 11,9 раз при Т = 323,15К и в 10,9 раз при *T* = 373,15К. Величина δ_1 с ростом *C* CO_2 от 50 до 500 и 5000 мкг/кг уменьшается в 3,57 и в 11,9 раз при *T* = 323,15К и в 3,35; 10,9 раз при Т = 373,15К.

С ростом *T* от 323,15 до 373,15К δ_1 увеличивается в 1,38; 1,47 и в 1,50 раза при *C* CO_2, равной 50, 500 и 5000 мкг/кг. Так как $\delta_1 = \chi$ NaCl / $\chi_{сум.}$, то из табл. 1 следует, что присутствие_NaCl в конденсате пара при C CO_2 = 50 мкг/кг влияет на 12 % на $\chi_{сум.}$ при *T* = 323,15К и на 16,6% при *T* = 373,15К. Однако при увеличении *C* CO_2 до 500 и 5000 мкг/кг это влияние снижается до 3,36; 4,95 и 1,01 и 1,52 % соответственно.

Современные прецизионные приборы обеспечивают измерение проводимости разбавленных водных растворов электролитов с погрешностью не более 0,05–0,15 % [26]. При *C* CO_2, равной 50 и 500 мкг/кг, относительное увеличение $\chi_{сум}$ за счет NaCl, равное δ_1, составляет 0,12; 0,166 и 0,0336; 0,0495 (для *T* = 323,15 и 373,15К). При этом относительная погрешность определения $\chi_{сум}$ в таких измерениях будет не более 0,5% [6], что приемлемо для оценочных расчетов. При *C* CO_2, равной 5000 мкг/кг, δ_1 уменьшается до 0,0101 и 0,0152. В этом случае погрешность определения $\chi_{сум.}$, всего в два и в три раза меньше определяемой величины δ_2, и поэтому достоверная оценка δ_1 затруднена.

C CO_2 и C NaCl по данным о $\chi_{сум.}$ определяется по разработанной нами методике. Она основана на определении $\chi_{сум.}$ при *T*, равных 323,15 и 373,15К. При *T* = 323,15К

$$\chi_{сум.} = \chi_{сум.1} = \chi_1 CO_2 + \chi_1 NaCl,$$

где $\chi_1 CO_2$ и χ_1 NaCl — вклады в удельную электропроводность $\chi_{сум.}$, обусловленные присутствием в конденсате CO_2 и NaCl.

С изменением *T* изменятся $\chi_{сум.}$, $\chi_1 CO_2$ и χ_1 NaCl.

Пусть $\chi_1 CO_2$ при *T* = 373,15К изменится в a раз, а χ_1NaCl — в b раз. Тогда для *T* = 373,15К

$$\chi_{сум} = \chi_{сум.2} = a \cdot \chi_1 CO_2 + b \cdot \chi_1 NaCl.$$

Значения коэффициентов a и b находятся путем расчета χ по изложенной выше методике для монорастворов CO_2 и NaCl при *T*, равных 323,15 и 373,15К.

Решением системы двух представленных линейных уравнений для $\chi_{сум.1}$ и $\chi_{сум.2}$ находятся неизвестные $\chi_1 CO_2$ и χ_1 NaCl при *T* = 323,15К. Затем определяются значения C CO_2 и C NaCl при этой *T* на основании ранее полученных для водных монорастворов CO_2 и NaCl градуировочных зависимостей вида $\chi_1 = f(C)$. Результаты вычислительного эксперимента, выполненного в соответствии с предложенной методикой в рассматриваемом диапазоне изменения *C* и Т, подтвердили корректность предложенной математической модели.

Оценка погрешности аппроксимации данных о K_{d1} и Λ_o. Для выполнения расчетов с целью определения *C* CO_2 необходимы данные о K_{d1} и Λ_o угольной кислоты. На основании выполненных нами ранее экспериментальных исследований путем измерения электропроводности водных растворов CO_2 при *T* от 373,15 до 593,15К [6] были получены зависимости K_{d1} и Λ_o от Т. Нами предложены уравнения, описывающие эти зависимости [27]:

$$-lgK_{d1} = 2{,}49762 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0{,}013909088 \cdot T + 8{,}167523085;$$

$$\Lambda_o = 2{,}960 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 0{,}054 \cdot T^2 + 33{,}156 \cdot T - 5557{,}36.$$

Данные о $pK_{d1} = -lgK_{d1}$, Λ_o и значения относительной погрешности аппроксимации δ представлены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимости первых кажущихся констант диссоциации K_{dI} и предельной эквивалентной электропроводности Λ_o угольной кислоты от температуры на линии насыщения и относительные погрешности их аппроксимации ($\delta\, pK_{dI}$ и $\delta\, \Lambda_o$)

T, К	$pK_{d1} = -lg\, K_{d1}$, кмоль/м^3	$\delta\, pK_{d1}$, %	$\Lambda_o \cdot 10$, См·м^2·кг-экв$^{-1}$	$\delta\, \Lambda_o$, %
373,15	6,453	0,031	793	0,260
429,15	6,796	0,034	1000	0,934
473,15	7,186	0,110	1120	1,058
523,15	7,740	0,173	1160	0,306
573,15	8,346	0,647	1175	0,406
593,15	8,742	0,424	1184	0,317

Наименьшие значения δ для K_{d1} — при *T* не более 523,15К. В этом случае δ pK_{d1} не превышает 0,173 %. С увеличением *T* от 523,15 до 573,15К δ возрастает до 0,647 %. Наименьшее значение δ для Λ_o равно 0,26 % при *T* = 373,15К, наибольшее — 1,058 % при *T* = 473,15К.

Такую погрешность аппроксимации данных о K_{d1} и Λ_o можно считать приемлемой при выполнении расчетов с использованием указанных величин, учитывая значения погрешности полученных экспериментальных данных [6].

Следует отметить, что мы определяли C CO_2 и C NaCl на основании измерения $\chi_{сум.}$ при $T = 323{,}15$ и $T = 373{,}15$К. Аналогичные измерения можно выполнять и при более высоких T. При этом с уменьшением K_{d1} уменьшается χ растворов CO_2 и изменятся значения δ_1 и δ_2, представленные в табл. 1. Такая работа может быть выполнена в рамках отдельного исследования.

Заключение. Разработан метод оперативного кондуктометрического контроля концентраций CO_2 и NaCl в конденсате пара на ТЭС при нейтральном ВХР без дозирования аммиака. Предложено устройство для его реализации, обеспечивающее дифференцирование примесей и значительное снижение инерционности контроля. Выполнена оценка погрешности определения концентраций предложенным методом. Рассчитана погрешность аппроксимации для зависимостей, описывающих поведение первых кажущихся констант диссоциации и предельной эквивалентной электропроводности угольной кислоты при T от 373,15 до 593,15К, которые можно использовать при расчете концентраций предложенным методом, а также при организации и ведении ВХР.

Информация о концентрации примесей для одних и тех же объектов, полученная одновременно от устройств контроля, реализующих предложенный метод, и от устройств, работающих с охлажденной пробой [4, 5], может быть использована для создания нового контроля, сочетающего в себе преимущества обоих методов и расширяющего возможности совершенствования существующих систем химико-технологического мониторинга ВХР на ТЭС и АЭС [28].

Библиографический список

1. Воронов, В. Н. Водно-химические режимы ТЭС и АЭС / В. Н. Воронов, Т. И. Петрова. — Москва : Издательский дом МЭИ, 2009. — 238 с.
2. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей РФ СО 153-34.20.501-2003 / Министерство энергетики Российской Федерации. — Москва : Энергосервис, 2003. — 145 с.
3. Ларин, Б. М. Основы математического моделирования химико-технологических процессов обработки теплоносителя на ТЭС и АЭС / Б. М. Ларин, Е. Н. Бушуев. — Москва : Издательский дом МЭИ, 2009. — 306 с.
4. Мартынова, О. И. Поведение органики и растворенной углекислоты в пароводяном тракте электростанций / О. И. Мартынова // Теплоэнергетика. — 2002. — № 7. — С. 67–70.
5. Бушуев, Е. Н. Исследование и математическое моделирование химико-технологических процессов водообработки на ТЭС : дис. … д-ра техн. наук / Е. Н. Бушуев. — Иваново, 2010. — 359 с.
6. Щербаков, В. Н. Исследование электрофизических свойств водных теплоносителей при высоких параметрах : дис. … канд. техн. наук / В. Н. Щербаков. — Москва, 1980. — 204 с.
7. Кондуктометрический датчик : а. с. 958943 СССР : МКИ^4 G01N 27/02 / Д. Л. Тимрот [и др.]. — № 3248961 ; заявл. 16.02.81 ; опубл. 15.09.82, Бюл. № 34. — 3 с.
8. Щербаков, В. Н. Совершенствование кондуктометрического контроля качества конденсата пара при термической очистке вод / В. Н. Щербаков // Вестник Дон. гос. техн. ун-та. — 2013. — Т. 13, № 3/4 (72/73). — С. 117–124.
9. Экспериментальное и теоретическое обоснование нового метода контроля качества рабочего тела в контурах ТЭС и АЭС / Н. Н. Ефимов [и др.] // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. — 2012. — № 3 (166). — С. 28–32.
10. Лукашов, Ю. М. Экспериментально-теоретическое обоснование новых методов контроля качества пара и воды современных теплоэнергетических установок : дис. … д-ра техн. наук / Ю. М. Лукашов. — Москва, 1981. — 412 с.
11. Новый справочник химика и технолога : в 12 т. Т. 7. Химическое равновесие. Свойства растворов / под ред. А. М. Симановой. — Санкт-Петербург : Профессионал, 2004. — 998 с.
12. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. — Москва : Химия ; Колос С, 2006. — 672 с.
13. Добош, Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков / Д. Добош. — Москва : Мир, 1980. — 365 с.
14. Stefansson, A. Carbonic acid ionization and the stability of sodium bicarbonate and carbonate ion pairs to 200^{o}C — A potentiometric and spectrophotometric study / A. Stefansson, P. Benezeth, J. Schott // Geochimica et Cosmochimica Acta. — 2013. — Vol. 120. — P. 600–611.
15. Рыженко, Б. Н. Определение констант диссоциации угольной кислоты и расчет степеней гидролиза CO_3^{2}- и HCO_3-ионов в растворах карбонатов и бикарбонатов при повышенных температурах / Б. Н. Рыженко // Геохимия. — 1963. — № 2. — С. 137–148.
16. Read, A.-J. The First Ionization Constant of Carbonic Acid from 25 to 250^o C and to 2000 bar / A.-J. Read // Journal of Solution Chemistry. — 1975. — Vol. 4, № 1. — P. 53–70.

17. Dickson, A.-G. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media / A. G. Dickson, F. J. Millero // Deep-Sea Research. — 1987. — Vol. 34. — P. 1733–1743.

18. Shedlovsky, T. The first ionization constant of carbonic acid, 0 to 38 from conductance measurements / T. Shedlovsky, D.-A. MacInnes // Journal of the American Chemical Society. — 1935. — Vol. 57. — P. 1705–1710.

19. Harned, H.-S. The first ionization of carbonic acid in aqueous solution of sodium chloride / H.-S. Harned, F.-T. Bonner // Journal of the American Chemical Society. — 1945. — Vol. 67. — P. 1026–1031.

20. Nakayama, F.-S. Thermodynamic functions for the dissociation of $NaHCO_3$, $NaCO_3$-, H_2CO_3, and HCO_3- / F.-S. Nakayama // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. — 1971. — Vol. 33. — P. 1287–1291.

21. Spectrophotometric measurement of the first dissociation constants of carbonic acid at elevated temperatures / S.-N. Park [et al.] // Journal of the Chemical Society Faraday Transactions. — 1998. — Vol. 94. — P. 1421–1425.

22. The dissociation of carbonic acid in NaCl solutions as a function of concentration and temperature / F.-J. Millero [et al.] // Geochimica et Cosmochimica Acta. — 2007. — Vol. 71. — P. 46–55.

23. Carbonate equilibrium in hydrothermal systems — first ionization of carbonic acid in NaCl media to 300^o C / C.S. Patterson [et al.] // Geochimica et Cosmochimica Acta. — 1982. — Vol. 46. — P. 1653–1663.

24. Li, D. The speciation equilibrium coupling with phase equilibriumin the H_2O–CO_2–NaCl system from 0 to 250^o C, from 0 to 1000 bar, and from 0 to 5 molality of NaCl / D. Li, Z. Duan // Chemical Geology. — 2007. — Vol. 244. — P. 730–751.

25. Робинсон, Р. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стокс. — Москва : Иностранная литература, 1963. — 425 с.

26. Первухин, Б. С. Развитие научно-методических основ проектирования кондуктометрических приборов контроля жидкостей и разработка технических средств их метрологического обеспечения : автореф. дис. … д-ра техн. наук / Б. С. Первухин. — Барнаул, 2012. — 39 с.

27. Щербаков, В. Н. Инновационные электрофизические методы оперативного контроля качества вод типа конденсата на ТЭС / В. Н. Щербаков, Г. А. Власков // Обозрение прикладной и промышленной математики. — 2014. — Т. 21, вып. 5. — С. 764–765.

28. Егошина, О. В. Современное состояние систем химико-технологиче-ского мониторинга на тепловых станциях на основе опыта МЭИ и НПЦ «Элемент» / О. В. Егошина, В. Н. Воронов, М. П. Назаренко // Теплоэнергетика. — 2014. — № 3. — С. 39–45.

References

1. Voronov, V.N., Petrova, T.I. Vodno-khimicheskie rezhimy TES i AES. [Water chemistry of TPP and NPP.] Mos cow: Izdatel'skiy dom MEI, 2009, 238 p. (in Russian).

2. Ministry of Energy of the Russian Federation. Ministerstvo energetiki Rossiyskoy Federatsii. Pravila tekhnicheskoy ekspluatatsii elektricheskikh stantsiy i setey RF SO 153-34.20.501-2003. [Operational regulation of power plants and networks of the Russian Federation CO 153-34.20.501-2003.] Moscow: Energoservis, 2003, 145 p. (in Russian).

3. Larin, B.M., Bushuyev, E.N. Osnovy matematicheskogo modelirovaniya khimiko-tekhnologicheskikh protsessov obrabotki teplonositelya na TES i AES. [Fundamentals of mathematical modeling of chemical-technological coolant treatment at TPP and NPP.] Moscow: Izdatel'skiy dom MEI, 2009, 306 p. (in Russian).

4. Martynova, O.I. Povedenie organiki i rastvorennoy uglekisloty v parovodyanom trakte elektrostantsiy. [The Behavior of Organic Compounds and Dissolved Carbon Dioxide in the Steam-Water Path of Power Stations.] Thermal Engineering, 2002, no. 7, pp. 67–70 (in Russian).

5. Bushuyev, E.N. Issledovanie i matematicheskoe modelirovanie khimiko-tekhnologicheskikh protsessov vodoobrabotki na TES: dis. … d-ra tekhn. nauk. [Investigation and mathematical modeling of chemical-technological processes of water treatment at TPP: Dr.Sci. (Eng.) diss.] Ivanovo, 2010, 359 p. (in Russian).

6. Shcherbakov, V.N. Issledovanie elektrofizicheskikh svoystv vodnykh teplonositeley pri vysokikh parametrakh: dis. … kand. tekhn. nauk.[Study on electrophysical properties of water coolants at high settings: Cand.Sci. (Eng.) diss.] Moscow, 1980, 204 p. (in Russian).

7. Timrot, D.L., et al. Konduktometricheskiy datchik: a. s. 958943 SSSR : MKI4 G01N 27/02. [Conductivity sensor.] Inventor's Certificate no. 958943 USSR МКИ^4 G01N 27/02, 1982 (in Russian).

8. Shcherbakov, V.N. Sovershenstvovanie konduktometricheskogo kontrolya kachestva kondensata para pri termicheskoy ochistke vod. [Improving conductometric quality control of steam condensate under thermal water treatment.] Vestnik of DSTU, 2013, vol. 13, no. 3/4 (72/73), pp. 117–124 (in Russian).

9. Efimov, N.N., et al. Eksperimental'noe i teoreticheskoe obosnovanie novogo metoda kontrolya kachestva rabochego tela v konturakh TES i AES.[Experimental and Theoretical Study of a New Method for Monitoring the Quality of the Working Fluid in the Contours of Thermal and Nuclear Power Plants.] Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskiy region. Technical Sciences.2012, no. 3 (166), pp. 28–32 (in Russian).

10. Lukashov, Y. M. Eksperimental'no-teoreticheskoe obosnovanie novykh metodov kontrolya kachestva para i vody sovremennykh teploenergeticheskikh ustanovok : dis. … d-ra tekhn. nauk. [Experimental and theoretical justification of new methods of water and vapor quality control of modern thermal power plants: Dr.Sci. (Eng.) diss.] Moscow, 1981. — 412 c. (in Russian).

11. Simanova, A.M., ed. Novyy spravochnik khimika i tekhnologa : v 12 t. T. 7. Khimicheskoe ravnovesie. Svoystva rastvorov. [New reference guide for a chemist and technologist: in 12 vol. Vol. 7. Chemical equilibrium. Properties of solutions.] St. Petersburg: Professional, 2004, 998 p. (in Russian).

12. Damaskin, B.B., Petriy, O.A., Tsirlina, G.A. Elektrokhimiya. [Electrochemistry.] Moscow: Khimiya; Kolos S, 2006, 672 p. (in Russian).

13. Dobosh, D. Elektrokhimicheskie konstanty. Spravochnik dlya elektrokhimikov. [Electrochemical constants. Reference guide for electrochemists.] Moscow: Mir, 1980, 365 p. (in Russian).

14. Stefansson, A., Benezeth, P., Schott, J. Carbonic acid ionization and the stability of sodium bicarbonate and carbonate ion pairs to 200°C — A potentiometric and spectrophotometric study. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, vol. 120, pp. 600–611.

15. Ryzhenko, B.N. Opredelenie konstant dissotsiatsii ugol'noy kisloty i raschet stepeney gidroliza SO32- i NSO3- ionov v rastvorakh karbonatov i bikarbonatov pri povyshennykh temperaturakh. [Determination of dissociation constants of carbonic acid, and calculation of hydrolysis degrees of CO_3^2- and HCO_3- ions in carbonate and bicarbonate solutions at high temperatures.] Geochemistry, 1963, no. 2, pp. 137–148 (in Russian).

16. Read, A.-J. The First Ionization Constant of Carbonic Acid from 25 to 250° C and to 2000 bar. Journal of Solution Chemistry, 1975, vol. 4, no. 1, pp. 53–70.

17. Dickson, A.G., Millero, F.J. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. Deep-Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers. 1987, vol. 34, iss. 10, pp. 1733–1743.

18. Shedlovsky, T., MacInnes, D.-A. The first ionization constant of carbonic acid, 0 to 38 from conductance measurements. Journal of the American Chemical Society, 1935, vol. 57, pp. 1705–1710.

19. Harned, H.-S., Bonner, F.-T. The first ionization of carbonic acid in aqueous solution of sodium chloride. Journal of the American Chemical Society, 1945, vol. 67, pp. 1026–1031.

20. Nakayama, F.-S. Thermodynamic functions for the dissociation of $NaHCO_3^0$, $NaCO_3^-$, H_2CO_3 and HCO_3^-. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1971, vol. 33, pp. 1287–1291.

21. Park, S.-N., et al. Spectrophotometric measurement of the first dissociation constants of carbonic acid at elevated temperatures. Journal of the Chemical Society Faraday Transactions, 1998, vol. 94, iss. 10, pp. 1421–1425.

22. Millero, F., et al. The dissociation of carbonic acid in NaCl solutions as a function of concentration and temperature. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, vol. 71, iss. 1, pp. 46–55.

23. Patterson, C.S., et al. Carbonate equilibrium in hydrothermal systems — first ionization of carbonic acid in NaCl media to 300° C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982, vol. 46, iss. 9, pp. 1653–1663.

24. Li, D., Duan, Z. The speciation equilibrium coupling with phase equilibriumin the H_2O–CO_2–NaCl system from 0 to 250° C, from 0 to 1000 bar, and from 0 to 5 molality of NaCl . Chemical Geology, 2007, vol. 244, iss. 3-4, pp. 730–751.

25. Robinson, R., Stoks, R. Rastvory elektrolitov. [Electrolyte solutions.] Moscow: Inostrannaya literatura, 1963, 425 p. (in Russian).

26. Pervukhin, B.S. Razvitie nauchno-metodicheskikh osnov proektirovaniya konduktometricheskikh priborov kontrolya zhidkostey i razrabotka tekhnicheskikh sredstv ikh metrologicheskogo obespecheniya: avtoref. dis. … d-ra tekhn. nauk. [Development of scientific and methodological foundations of conductometric fluid control devices design and techniques engineering of their metrological assurance: Dr.Sci. (Eng.) diss., author's abstract.] Barnaul, 2012, 39 p. (in Russian).

27. Shcherbakov, V.N., Vlaskov, G.A. Innovatsionnye elektrofizicheskie metody operativnogo kontrolya kachestva vod tipa kondensata na TES. [Innovative electrophysical methods of operational monitoring of condensate-type water quality at TPP.] Obozrenie prikladnoy i promyshlennoy matematiki, 2014, vol. 21, iss. 5, pp. 764–765 (in Russian).

28. Egoshina, O.V.. Voronov, V.N., Nazarenko, M.P. Sovremennoe sostoyanie sistem khimiko-tekhnologiche-skogo monitoringa na teplovykh stantsiyakh na osnove opyta MEI i NPTs «Element». [Modern State of Cycle Chemistry Monitoring Systems at Thermal Power Stations According to the Experience Gained at the Moscow Power Engineering Institute and Element Research and Production Center.] Thermal Engineering, 2014, no. 3, pp. 39–45 (in Russian).

Поступила в редакцию 10.09.2015
Сдана в редакцию 10.09.2015
Запланирована в номер 24.09.2015